

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2003-535981

(P2003-535981A)

(43) 公表日 平成15年12月2日 (2003. 12. 2)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テマコード* (参考) |
|---------------------------|-------|----------------------------|-------------------|
| C 2 2 C 27/02 | 1 0 2 | C 2 2 C 27/02 | 1 0 2 Z 4 K 0 1 7 |
| B 2 2 F 1/00 | | B 2 2 F 1/00 | G 4 K 0 1 8 |
| | | | R |
| | 9/22 | | Z |
| H 0 1 G 9/04 | | H 0 1 G 9/05 | H |
| | | 審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 27 頁) | |

(21) 出願番号 特願2002-503889(P2002-503889)
(86) (22) 出願日 平成13年6月8日 (2001. 6. 8)
(85) 翻訳文提出日 平成14年12月6日 (2002. 12. 6)
(86) 国際出願番号 P C T / E P 0 1 / 0 6 5 2 5
(87) 国際公開番号 W O 0 1 / 0 9 9 1 3 0
(87) 国際公開日 平成13年12月27日 (2001. 12. 27)
(31) 優先権主張番号 1 0 0 3 0 3 8 7 . 0
(32) 優先日 平成12年6月21日 (2000. 6. 21)
(33) 優先権主張国 ドイツ (D E)

(71) 出願人 エイチ・シー・スタルク・ゲゼルシャフ
ト・ミット・ベシユレンクテル・ハフツン
グ
H. C. Starck Gmbh
ドイツ連邦共和国デー38642ゴスラー・イ
ムシユレーケ78-91
(72) 発明者 ライヘルト, カールハインツ
ドイツ38304ポルフエンビュツテル・アム
シユタツトフエルト43
(72) 発明者 シユニツター, クリストフ
ドイツ31188ホレーゾツトルム・ゾルトグ
ルント3
(74) 代理人 弁理士 小田島 平吉

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 コンデンサー粉末

(57) 【要約】

本発明は、バナジウムを含有し、ニオブをベースとし、
そしてバイアス非依存性の容量を含んでなるコンデンサ
ーに関する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 バイアス非依存性容量を持つニオブベースのアノードを有するコンデンサー。

【請求項2】 少なくとも障壁層中にバナジウムを含有することを特徴とするニオブベースのアノードと五酸化ニオブベースの障壁層を有する請求項1に記載のコンデンサー。

【請求項3】 10から100,000ppmまでのバナジウム含量を有する請求項2に記載のコンデンサー。

【請求項4】 500から10,000ppmまでのバナジウム含量を有する請求項3に記載のコンデンサー。

【請求項5】 該アノードがニオブ金属、ニオブ亜酸化物、窒化ニオブ及び/または酸窒化ニオブからなる請求項1ないし4のいずれか一つに記載のコンデンサー。

【請求項6】 該アノードがニオブ-タンタル合金からなる請求項1ないし4のいずれか一つに記載のコンデンサー。

【請求項7】 該アノードがニオブの芯部と亜酸化物層からなる請求項5に記載のコンデンサー。

【請求項8】 該アノードが10から100,000ppmまでのバナジウムを含有する請求項5ないし7のいずれか一つに記載のコンデンサー。

【請求項9】 該アノードが500から10,000ppmまでのバナジウムを含有する請求項8に記載のコンデンサー。

【請求項10】 該障壁層が全アノード重量基準で10から10,000ppmまでのバナジウムを含有する請求項5ないし7のいずれか一つに記載のコンデンサー。

【請求項11】 バイアス非依存性容量を持つニオブベースのアノード。

【請求項12】 10から100,000ppmまでのバナジウムを含有するニオブベースのアノード。

【請求項13】 10から100,000ppmまでのバナジウムを含有する請求項11に記載のアノード。

【請求項14】 アノード基準で10から10,000ppmまでのバナジウムの表面コーティングを含有するニオブ及び／またはニオブ化合物ベースのアノード。

【請求項15】 10から100,000ppmまでのバナジウムを含有するニオブベースの粉末。

【請求項16】 500から10,000ppmまでのバナジウムを含有するニオブベースの粉末。

【請求項17】 ニオブベースのバナジウム含有粉末を製造する方法であって、バナジウム粉末、酸化バナジウム、及び／または加水分解により、あるいは熱的に酸化バナジウムに分解可能であるバナジウム化合物をニオブ金属、酸化ニオブ及び／または酸化ニオブ水和物と混合し、該混合物を場合によっては乾燥、仮焼し、そして該混合酸化物を該バナジウム含有ニオブ亜酸化物あるいはニオブ金属に還元し、場合によっては窒化することを特徴とする方法。

【請求項18】 バナジウム含有混合酸化物の該バナジウム含有NbO₂への還元を水素流中1000から1500°Cまでの温度で行うことを特徴とする請求項17に記載の方法。

【請求項19】 該バナジウム含有Nb₂O₅あるいはNbO₂と場合によってはバナジウムも含有するニオブ粉末からバナジウム含有NbOへの反応を水素流中あるいは真空中で900から1600°Cまでの温度で加熱することにより行うことを特徴とする請求項17あるいは18に記載の方法。

【請求項20】 該バナジウム含有ニオブ酸化物の該ニオブ金属への還元を保護用ガス雰囲気下マグネシウム蒸気の下で加熱することにより行うことを特徴とする請求項17あるいは18に記載の方法。

【請求項21】 該バナジウム含有ニオブ金属あるいはニオブ亜酸化物粉末を窒素含有雰囲気中で加熱することにより該窒化を行うことを特徴とする請求項17ないし20のいずれか一つに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は電解コンデンサーを製造するための粉末、特に、電解コンデンサー用のアノードを製造するための粉末に関する。

【0002】

文献では、このようなコンデンサーを製造するための出発材料として酸性土類金属 (acid earth metal)、特にニオブ、タンタルが記述されている。このコンデンサーは、この細かく粉砕した粉末をペレットに焼結して、大きな表面積を有する構造を作製し、これらの焼結体の表面を陽極酸化して、非電導性絶縁層（誘電体）を生成させ、そして二酸化マンガンまたは電導性ポリマーの層の形で対電極を施工することにより製造される。酸土類金属粉末の特別な適合性はこの五酸化物の高い相対誘電率に由来する。

【0003】

これまでは、コンデンサーの製造にタンタル粉末のみが工業的な重要性を獲得してきた。これは、一方では、細かく粉砕したタンタル粉末が再現性よく製造可能であること、そして他方では、五酸化タンタルの絶縁性酸化物層が特に顕著な安定性を有するという事実に基づいている。これは、おそらくは、ニオブと異なり、タンタルが安定な亜酸化物を形成しないという事実によっている。

【0004】

しかしながら、マイクロエレクトロニクスの急速な発展の過程で、タンタルの欠点が重要性を増しつつある。タンタルは稀金属（地殻中の元素の天然存在量 (natural frequency) 中の54番目の位置にあって、2.1 g / トン) の一つであり、採掘可能な鉱床が少なく（硬岩採鉱のみ）、更には、鉱石中に極めて低い濃度で見出されない。例えば、今日通常採鉱されるタンタル鉱石（例えば、オーストラリアにおいて）は、往々にして0.1%未満のTa₂O₅（ほぼ300 ppmのTa）しか含有しない。

【0005】

ニオブは、タンタルの上のPSEの同一族にあり、挙動の点でタンタルに極めて類似しているが、タンタルよりも10から12倍の頻度で産出し、その鉱床は

有利な採鉱が可能である（地殻中の元素の天然存在量中の33番目の位置にあり、24 g／トン）。商業的な条件で最も重要な鉱床はブラジル（世界の貯蔵量の78％）にあり、この鉱石が3％以上のNb₂O₅により露天掘り坑で採掘される。更なる鉱床がカナダ、ナイジェリア及びザイールで発見されている。従って、ニオブ鉱石濃縮物に対する原料価格は、タンタル鉱石濃縮物に対するよりも著しく低く、更にはそのような著しい変動を受けない。

【0006】

更には、タンタル粉末に対して到達可能な比容量の自然の成長限界が存在する。Ta粉末の場合に高容量Cを得るためには、比表面積が更に大きくなければならず($C = \epsilon_0 \epsilon_r * A / d$)、特定の粉末粒子形状では粒子サイズの減少を伴う。ナノメートル範囲のアノード的に形成した誘電体層の場合、平均粒子サイズが同様にナノメートル範囲にある場合には、この金属焼結体の領域は「貫通アノード化」(through-anodised)されるようになる、すなわち、特に例えば、焼結ネックなどの薄い区域においては2つの粒子の間には金属電導性が存在しない。かくして、このアノードの一部は不活性になる。

【0007】

更には、この粉末粒子のサイズが減少し、それによって比表面積が増加するに従って、タンタル粉末の酸化に対する感度は著しく増加する。

【0008】

これらの理由のために、またタンタル($\epsilon_r \sim 27$)に比較してニオブ($\epsilon_r \sim 42$)の著しく高い誘電率によって、ニオブコンデンサーを開発することは多くの研究者の目標となってきた。しかしながら、これまで、ニオブコンデンサーの使用は小比表面積の低比容量と相対的に低品質の分野に限られてきた。

【0009】

この一つの理由は、コンデンサー用途に関して純粋なニオブがタンタルに比較して2つの欠点を有することである。他方、このアノード的に形成した酸化膜の電場結晶化する傾向がタンタルの場合よりも顕著である。結晶性表面の径方向の成長速度は、事実、同一アノード化条件下でタンタルの場合よりも1000倍大きい(N. F. Jackson, J. C. Hendy, Electrocomp

onent Science & Techn. 1974, 1, 27-37) が、これは低い温度でのアノード化により大部分抑制可能である (Y. Pozdeev: "Comparison of tantalum and niobium solid electrolytic capacitors" TlC 1997; 膜は非晶質でなければならず、この膜中の結晶性区域は電導性の増大を示す)。もう一つの欠点はアノード的に形成した Nb_2O_5 膜の熱処理に対する感度が大きいことに関する。

【0010】

固体電解コンデンサの製造における一つの工程は、半導性カソード材料 MnO_2 を施工することである。これは、このアノード体を硝酸マンガン溶液に浸漬して、薄い MnNO_3 層を生成させ、引き続き、熱的に MnO_2 に分解することにより行われる。この工程において、 $\text{Ta}-\text{Ta}_2\text{O}_5$ 系は 250 から 450°C までの温度に 10 から 30 分間曝される。しかしながら、このような熱処理は容量 (capacitance) の周波数、温度、及びバイアス依存性の増加を生じさせる。この原因は 300°C 以上の温度において、このタンタル基材がアノード的に形成した酸化タンタル層から酸素原子を引き抜く能力を有し、これが酸化膜中の酸素欠乏区域の指數的な勾配を生じることである。このような欠乏領域は誘電体から n 型半導体への、あるいは、この欠乏領域が十分に高い濃度で存在する場合には、電導体への酸化膜の電導性挙動の変化をもたらす。これを図1に図示する。この臨界的な電導性 σ_0 はこの酸化膜の絶縁性部分を電導性部分から分離する。温度を高くすると、この酸化膜中の半電導性層は広がり、有効な絶縁層は薄くなる。これは誘電率の温度依存性に無関係に容量の増加を生じさせる。このような場合には、アノードバイアス電圧の印加によって、電子はこの欠乏領域からこのタンタル金属の中に動く。その結果、金属側上ではこの界面における電子により、そして半導体側上では電荷キャリア (ショットキーモット障壁) の少ない境界層中の正の空間電荷により規定される電気二重層が形成される。これは電導度勾配の勾配の増加と誘電体の有効な厚さの増加をもたらす。しかしながら、これは、 $C = \epsilon_0 \epsilon_r * A / d$ に従って容量の低下と関連している。

【0011】

タンタル上のアノード的に形成した酸化膜は誘電体であり、高温でのみ半導性領域を示す一方で、ニオブ上のアノード的に形成した酸化膜は室温でもn型半導体のように挙動し (A. D. Modestov, A. D. Dadydov, J. Electroanalytical Chem. 1999, 460, pp. 214-225)、そしてNb₂O₅/電解液界面でショットキー障壁を示す (K. E. Heusler, M. Schulze, Electrochim. Acta 1975, 20, p. 237; F. Di Quarto, S. Piazza, C. Sunseri, J. Electroanalytical Chem. 1990, 35, p. 99)。この理由は、ニオブがタンタルと対照的に種々の安定な亜酸化物を形成するということであろう。例えば、ニオブ上の酸化膜の場合には、外部層のみがNb₂O_{5-x} からなり (M. Grundner, J. Halbritter, J. Appl. Phys. 1980, 51 (1), pp. 397-405)、更にこれは組成的に完全に化学量論的でなく、酸素不足xを呈することが文献から知られる。NbOが酸素飽和したニオブ金属に接触する熱力学的に安定な相であり、タンタルの場合のように、五酸化物でないので、Nb₂O_{5-x} 層とニオブ金属基材の間にはNbO層が存在する (K. E. Heusler, P. Schluter, Werkstoffe & Korrosion 1969, 20 (3), pp. 195-199)。

【0012】

ニオブの場合、この不動表面層 (passive surface layer) の酸素含量は、比表面積m² 当りほぼ3500から4500ppmまでである。Nbアノードを焼結した場合、この不動表面層の酸素はこの金属の内部に拡散し、その中に均一に分布する。この工程においては、このNbO層の厚さも使用した粉末の表面積に比例して増加し、これは、焼結ニオブアノードについてX線回折により極めて容易に追跡可能である。比表面積が極めて高く、従ってこの粉末中の酸素含量が極めて高い極端な場合には、結果は、このアノード体が焼結後には主としてNbOからなり、ニオブ金属でないということである。しかしながら、タンタルと対照的に、この酸素増加はこのような粉末でできたアノードの残留電流の顕著な上昇に現れない。

【0013】

更なるポイントは、固体電解液として作用する MnO_2 カソードが酸素供与体として作用し、 $\text{Nb}_2\text{O}_{5-x}$ 層中で不足する酸素を補償する能力があるということである。しかしながら、低級の非電導性酸化マンガン相(Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , MnO)が $\text{MnO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ 界面の近傍に生成し、 MnO_2 カソードからこの半導性 $\text{Nb}_2\text{O}_{5-x}$ 層への酸素の更なる拡散を抑制するので、これは単調なプロセスでない。次に、これは、欠乏領域 x の増加、残留電流の加速的な上昇、及び最終的にはこのコンデンサーの故障につながる(Y. Pozdeev on CA RTS-EUROPE'97: 11th European Passive Components Symposium)。この理由のために、ニオブコンデンサーはタンタルコンデンサーよりも著しく短い寿命を有すると言われる。

【0014】

ニオブ上のアノード的に形成した障壁層のこの半電導性挙動は、正のバイアス電圧を印加しなければならないという結果を有する。なぜならば、完成コンデンサーでも後から得られることであるが、ニオブアノードに対する正しい容量値を測定するためには、このようにしないと意味のある測定が可能でなく、高すぎる値がシミュレーションされるからである。

【0015】

ニオブ金属または酸化ニオブ(II)及びニオブ/タンタル合金(90:10、80:20、70:30)のアノードとこれらから製造されるコンデンサーの容量の比較測定により、完成コンデンサーで後から再び見出されることであるが、このアノードに対して正しい容量値を測定するためには、アノードで >1.5 Vのバイアス電圧の印加が必要であること、そして、印加バイアス電圧なしで測定されるこのようなアノード容量が少なくとも 1.5 Vのバイアス電圧付で測定されるものよりも3から4倍高いこと、すなわち不正確な値がシミュレーションされることを見出した。従って、バイアスなしで測定した容量を参照した場合、実際の比残留電流よりも3から4倍低い値が比残留電流に対しても得られる。

【0016】

金属及び非金属不純物の両方が誘電体層の欠陥または安定性の低減を起こし得

るので、コンデンサー材料としての粉末の適合性に対する極めて重要なパラメータは化学的純度である。特に、元素Na、K、Fe、Cr、Ni及びCは、タンタルアノードの残留電流に対して決定的であると考えられる。Ta粉末に対する継続的な改良の結果として、 K_2TaF_7 のナトリウム還元により生じる粉末中のこのような不純物は今日では検出限界の範囲内である。

【0017】

対照的に、対応するヘプタフルオロニオブ酸塩の高侵食性により、レトルト材料が部分的に溶解し、このようにして得られるニオブ粉末が大量のFe、Cr、Niなどで汚染されるために、 K_2NbF_7 を経由する対応する方法は、高純度ニオブ粉末の製造には使用できない。いわゆるEB粉末は、電子ビームにより溶融されるニオブインゴットを水素による脆化し、粉碎し、引き続き脱水することにより製造されるが、これも高容量のNbコンデンサーの製造に好適でない。上述の粉碎を例えば、アルコールの下磨砕機中で行うと、ニオブフレークが得られるが、これは、多くの場合、粉碎操作時に機械的合金化によりこのニオブ粉末中にトラップされ、鉍酸により後で洗い出すことができないFe、Cr、Ni及びCなどの極めて高度の金属不純物を含有する。

【0018】

しかしながら、DE 19831280 A1またはWO 00/67936に記載の本出願人の公開された提案の水素またはガス状マグネシウムによる五酸化ニオブの2段還元により得られるニオブ粉末により極めて高純度が得られる。このような粉末は、例えば、Fe、Cr、Ni、Al、Na、Kなどの金属不純物を<25 ppmの量で含有する。

【0019】

電気的特性に対して決定的に重要である化学的純度に加えて、コンデンサー粉末は、また、物性の点でいくつかの要求も満たさなければならない。例えば、コンデンサーメーカーの完全自動化アノードプレスを用いる加工が可能であるように、この粉末はしかるべき流動性を有しなければならない。更には、プレスされたアノード体が直ちに崩れないように、しかるべきグリーン強度が必要であり、また、確実に硝酸マンガンを完全に含浸させるために、十分に高い細孔分布が必

要とされる。

【0020】

本発明の目的はニオブベースの既知のコンデンサーの上述の欠点を克服することである。特に、ニオブベースのコンデンサーの五酸化ニオブ障壁層の絶縁性挙動と熱安定性を改善して、このようなコンデンサーに対して高容量と低い残留電流に関連した長寿命が達成可能とすることが本発明の目的である。

【0021】

少なくともこの障壁層にバナジウムで合金化／ドーピングすると、このようなニオブベースのコンデンサーがアノード的に形成した酸化膜の特性の著しい改善を呈することを見出した。特に、インピーダンス分光測定とショットキーモット図の評価を援用して、このようなコンデンサーアノードのアノード的に形成した酸化物層中の欠乏領域の濃度が著しく低下すること、そして対応する Ta_2O_5 層におけるのと同様に低いことを見出した。更には、ニオブベースの慣用のコンデンサーでは到達不能であるタンタルアノードの安定性に匹敵する長期安定性の最初の徴候が存在する。

【0022】

従って、本発明は、ニオブベースのアノードと五酸化ニオブベースの障壁層を有し、少なくともこの障壁層がバナジウムの含量を有するコンデンサーを提供する。

【0023】

本発明の文脈でのニオブベースのコンデンサーは、ニオブベースの細かく粉碎した焼結粉末のアノードを有するコンデンサーであって、「ニオブベース」とは主な成分がニオブ、並びにニオブ金属である電気電導性の化合物と合金を含む。好適な化合物は、例えば、酸化ニオブ NbO_x （ここで $x=0$ から2である）、窒化ニオブ、または酸窒化ニオブである。好適なニオブ合金は、特に少なくとも50重量%のニオブ含量を有する Nb/Ta 合金である。

【0024】

本発明によれば、ニオブ金属（比表面積 m^2 当り3000から4500ppmまでの製法に依存する酸素含量を有する）と NbO_x （ここで、 $x=0.8$ から

1. 2である)が好ましい。

【0025】

ニオブベースの更に好ましいコンデンサーは、ニオブの芯部、ニオブ亜酸化物の中間体層及び五酸化ニオブ誘電体を有する。

【0026】

ニオブベースのこのようなコンデンサーのバナジウム含量は、ニオブ及び場合によってはタンタル、基準で好ましくは10から100,000ppm(重量)である。バナジウムの含量は、特に好ましくは200から20,000ppmまでである。

【0027】

バナジウム含有ニオブベースの本発明に記載のコンデンサーアノードは、実質的にバイアス非依存性容量、すなわち、容量測定のために交流電圧を重ねたアノード的に接続された直流電圧、により特徴付けられる。本発明は、また、バナジウムを含有するニオブベースのコンデンサーアノードも提供する。このアノードは、好ましくは、ニオブ及び場合によってはタンタル、基準で10から100,000ppmまでのバナジウムを含有する。このバナジウム含量は、特に好ましくは200から20,000ppmである。

【0028】

本発明は、また、ニオブ及び場合によってはタンタル、基準で10から100,000ppmまで、好ましくは200ppm以上、特に好ましくは500から20,000ppmまでのバナジウムを含有するニオブベースの粉末も提供する。

【0029】

また、好ましくは、ニオブベースの粉末は、Fe、Cr、Ni、Al、Na及びKの不純物含量を各々の場合25ppm未満、特に好ましくは全体で100ppm未満の量で有する。

【0030】

本発明は、また、ニオブをベースとし、バナジウムでドーピング/合金化した本発明に記載の粉末を製造するための好ましい方法も提供する。この方法は、バ

ナジウム、酸化バナジウム、または酸化バナジウムに加水分解あるいは熱分解可能であるバナジウム化合物を Nb 、 Nb_2O_5 、 NbO_2 または酸化ニオブ水和物 $Nb_2O_5 \cdot xH_2O$ 粉末と固体あるいは溶解した形で適当な比で混合し、場合によっては乾燥した後、この混合物を仮焼し、次にこの混合酸化物を亜酸化物または金属に還元し、そして、場合によっては窒化を行うことからなる。

【0031】

好適なバナジウム化合物は V_2O_5 、 VO_2 、 V_2O_3 及び VO などのすべてのバナジウム酸化物であり、 V_2O_5 が特に好ましい。また、好適なのは例えば、メタバナジン酸アンモニウム、酸化バナジウム(IV)アセチルアセトネート、酸化硫酸バナジウム(IV)五水和物、ハロゲン化バナジウムなどの酸化物に加水分解あるいは熱分解可能であるすべてのバナジウム化合物である。メタバナジン酸アンモニウムが特に好ましい。

【0032】

このニオブ成分として、 Nb_2O_5 、特に好ましくは酸化ニオブ水和物 $Nb_2O_5 \cdot xH_2O$ の好ましくは細かく粉碎された粉末が使用される。

【0033】

好適なニオブ粉末は、US 6,171,363 B1、DE 19831280 A1、DE 19847012 A1及びWO 00/67936に記載の本出願人の公開された提案により、場合によっては水素により亜酸化物に予め還元した後、液状あるいはガス状マグネシウム中で五酸化ニオブを還元することによって得られる特に極めて多孔性の粉末である。コンデンサー用途に有害である不純物の含量が極めて低いニオブ金属粉末が得られる。

【0034】

Nb_2O_5 、または $Nb_2O_5 \cdot xH_2O$ を用いて酸化バナジウムと共に仮焼する場合、バナジウム含有 NbO_2 を製造するための還元は、水素雰囲気中950から1500°Cで加熱することにより実施可能である。

【0035】

バナジウム含有 NbO_2 または Nb_2O_5 のバナジウム含有 Nb 金属粉末への還元は、好ましくは、DE 19831280 A1、DE 19847

012 AlまたはPCT/US99/09772に従って行われる。固定床中保護用ガス雰囲気の下でマグネシウム蒸気による還元が好ましい。この還元は特に好ましくはアルゴンをキャリアガスとして用い、流動床中で行われ、このキャリアガスはこの流動床反応器に導入する前に、このマグネシウムの沸騰温度に近い温度でマグネシウム融液の上を通される。

【0036】

また、有利なことには、 Nb_2O_5 または $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 及び酸化バナジウムあるいはV含有 NbO_2 の仮焼生成物のバナジウム含有 NbO への還元は、このバナジウム含有 NbO_2 あるいは Nb_2O_5 粉末をNb金属粉末と混合し（好ましくはバナジウムも含有する）、引き続き水素流中または真空中で950から1600°Cまでの温度で加熱することにより行われる。

【0037】

ニオブベースの窒化あるいは酸窒化されたバナジウム含有粉末を製造するためには、バナジウム含有ニオブ金属粉末または NbO_x （好ましくは、 $x=0.1-0.5$ である）粉末が窒素含有雰囲気中1000°Cまでで加熱される。

【0038】

ニオブベースの本発明に記載のコンデンサー粉末は、好ましくは、300から1500nmまでの、特に好ましくは400から600nmまでの一次粒子サイズを有する。この粉末は、好ましくは、40から400 μm までの粒径を有する凝集物の形で使用される。この凝集物の粒径を調節するために、少量のマグネシウムの存在下800から1000°Cまでで加熱し、続いて250から400 μm までのメッシュサイズを有する篩での粉碎することによるそれ自体既知の方法で脱酸素的凝集を行うことが可能である。

【0039】

コンデンサーアノードへの更なる加工は、1050から1350°Cで50から70%までの容積比の焼結密度にプレス加工及び焼結することにより行われる。

【0040】

このアノードのコンデンサーへの更なる加工は、「アノード化」、すなわち、

希リン酸などの電解液中でこのコンデンサーの所望の作動電圧の1.5から4倍の所望のアノード化電圧でこの五酸化物層を電気化学的に生成させることにより行われる。

試験条件

次の実施例で述べるアノードの製造、フォーミング及び測定を実施例で特記しない限り次のパラメーターに従って行った。

アノード製造

ワイヤなしの重量：0.072 g

直径：3.00 mm

長さ：3.25 mm

圧縮密度：3.14 g/cm³

アノード焼結

1250℃ 20分

1450℃ 20分

1600℃ 20分

アノード化

フォーミング電圧：40 Vまたは60 V（実施例を参照）

フォーミング電流：100 mA/g

フォーミング完了時間：2時間または4時間（実施例を参照）

電解液：0.1% H₃PO₄（電導性25℃：2.5 mS/cm）

温度：80℃

容量測定

電解液：18% H₂SO₄

温度：23℃

周波数：120 Hz

バイアス：1.5 V（印加した場合）

残留電流の測定

電解液：18% H₂SO₄

温度：23℃

充電時間：2分

電圧：フォーミング電圧（28または42V）の70%

実施例1

0.894%のバナジウムを含有するニオブ-バナジウム合金を次のように製造した：897.9gの酸化ニオブ水和物 $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ （ Nb_2O_5 含量63.09%）を1000mlの H_2O に溶解した9.2gのメタバナジン酸アンモニウム NH_4VO_3 と緊密に混合し、次に、110°Cで24時間乾燥し、そして950°Cで3.5時間仮焼した。この $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ はほぼ600nmの一次粒子サイズを有していた。次に、このようにして製造した混合酸化物をモリブデンボートの中に導入し、ゆっくり流れる水素雰囲気下で1450°Cで4時間維持した。このようにして得た亜酸化物は組成 NbO_2 （X線回折）を有し、0.716%のバナジウムを含有していた。次に、この生成物を細かいメッシュの格子の上に置き、その下にこの亜酸化物の酸素含量基準で化学量論的量の1.1倍のマグネシウムを含有するろ紙を配置し、アルゴン下1000°Cで6時間加熱した。この時間の間、このマグネシウムが蒸発し、その上に置いた亜酸化物と反応した。このオープン室を室温に冷却した後、この金属表面を不動態化するために空気をゆっくり供給した。引き続き、この還元生成物を硫酸で洗浄し、次に脱塩水で中性に洗浄し、乾燥した。

【0041】

このニオブ粉末を分析することにより、V 8940ppm、
O 15,000ppm（3289ppm/m²）、
N 342ppm、
Mg 190ppm、
C 33ppm、
Fe, Cr, Ni, Al, Ta各々<20ppm
の含量を得た。

【0042】

BET法によるこの粉末の比表面積は4.56m²/gであった。X線回折においては、相対的に小さい角度で僅かに変位した反射はニオブに対して検出され

るべきものであり、これはニオブ中のバナジウムの固溶体を示す。

【0043】

このNb-V合金粉末（粉末A）から、またDE 19831280 A1（粉末B，比較試料）に記載の本出願人の公開された提案により製造され、次の含量

V<1ppm、
O 16,000ppm（3883ppm/m²）、
N 180ppm、
Mg 300ppm、
 $\Sigma(\text{Fe, Cr, Ni}) < 15\text{ppm}$ 、
C 14ppm

を有し、そして4.32m²/gのBET法による比表面積を有するニオブ粉末からアノードを製造し、1150°Cで焼結し、そして40Vでフォーミングした。フォーミング前の多数のアノードについてBET法（Quantasorb）による比表面積を0.83+0.2m²/gと求めた。

【0044】

表1及び2は、この2つの粉末のアノードに対する比容量の種々の電解液中種々のバイアス電圧での測定を示す。

【0045】

【表1】

表1
18% H₂SO₄中の測定

| 電解液 | 粉末A | | | 粉末B | | |
|-----------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| バイアス | 0V | 2V | 4V | 0V | 2V | 4V |
| 測定容量 μF | 241 | 241 | 241 | 881 | 238 | 235 |
| 比容量 $\mu\text{FV/g}$ | 133889 | 133889 | 133889 | 489444 | 132222 | 130556 |
| 測定残留電流 μA | 2.97 | | | 3.04 | | |
| 比残留電流 $\text{nA}/\mu\text{FV}$ | 0.31 | 0.31 | 0.31 | 0.09 | 0.32 | 0.32 |

【0046】

【表2】

表2

10% H_3PO_4 中の測定

| 電解液 | 粉末A | | | 粉末B | | |
|-----------------------------------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|
| | 0 V | 2 V | 4 V | 0 V | 2 V | 4 V |
| 測定容量 μF | 159 | 159 | 159 | 559 | 151 | 149 |
| 比容量 $\mu\text{FV/g}$ | 88333 | 88333 | 88333 | 310556 | 83889 | 82778 |
| 測定残留電流 μA | 2.72 | | | 2.81 | | |
| 比残留電流 $\text{nA}/\mu\text{FV}$ | 0.43 | 0.43 | 0.43 | 0.13 | 0.47 | 0.47 |

【0047】

実施例2

1. 26%のバナジウムを含有するニオブータンタルーバナジウム合金を次のように製造した：1104.3gの酸化ニオブ水和物 $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Nb_2O_5 含量67.1%)を322.7gの酸化タンタル水和物 $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Ta_2O_5 含量75.4%)と28.93gのメタバナジン酸アンモニウム NH_4VO_3 と緊密に混合し、次に、 110°C で24時間乾燥し、そして 1150°C で12時間仮焼した。次に、このように製造した混合酸化物をモリブデンボートの中に導入し、ゆっくり流れる水素雰囲気下で 1500°C で6時間維持した。このように得た亜酸化物は NbO_2 の組成(X線回折は NbO_2 に対して相対的に小さい角度でのみ変位した反射を示す)を有し、21.13%のタンタルと1.05%のバナジウムを含有していた。次に、この生成物を細かいメッシュの格子の上に置き、その下にこの亜酸化物の酸素含量基準で化学量論的量の1.2倍のマグネシウムを含有するるつぼを配置し、アルゴン下 1050°C で4時間加熱した。この時間の間、このマグネシウムが蒸発し、その上に置いた亜酸化物と反応した。このオープン室を室温に冷却した後、この金属表面を不動態化するために空気をゆっくり供給した。引き続き、この還元生成物を硫酸で洗浄し、次に脱塩水で中性に洗浄し、乾燥した。

【0048】

このNb/Ta/V合金を分析することにより、Ta 24.33%、
V 12,600 ppm、
O 12,325 ppm (3322 ppm/m²)、
N 92 ppm、
Mg 45 ppm、
C 24 ppm、
Fe, Cr, Ni, Al各<20 ppm
の含量を得た。

【0049】

BET法による粉末の比表面積は3.71 m²/gであった。X線回折においては、相対的に小さい角度で僅かに変位した反射はニオブに対して検出されるべきものであり、これはニオブ中のタンタルとバナジウムの固溶体を示す。

【0050】

このNb-Ta-V合金粉末(粉末A)から、またメタバナジン酸アンモニウム(粉末B、比較試料)を添加しない以外は同様の方法で製造され、次の含量
Ta 22.14%、
V<1 ppm、
O 13,120 ppm (3390 ppm/m²)、
N 112 ppm、
Mg 67 ppm、
 $\Sigma(\text{Fe, Cr, Ni}) < 15 \text{ ppm}$ 、
C 41 ppm

を有し、そして3.87 m²/gのBETによる比表面積を有するニオブ-タンタル合金粉末から、アノードを製造し、1200°Cで焼結し、そして40Vでフォーミングした。フォーミング前の多数のアノードについてBET法(Quantasorb)による比表面積を0.91+0.4 m²/gと求めた。

【0051】

表3及び4は、この2つの粉末のアノードに対する比容量の種々の電解液中種

々のバイアス電圧での測定を示す。

【0052】

【表3】

表3
18 % H_2SO_4 中の測定

| 電解液 | 粉末A | | | 粉末B | | |
|-----------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| バイアス | 0 V | 2 V | 4 V | 0 V | 2 V | 4 V |
| 測定容量 μF | 379 | 379 | 379 | 1319 | 372 | 367 |
| 比容量 $\mu\text{FV/g}$ | 210556 | 210556 | 210556 | 732778 | 206667 | 203889 |
| 測定残留電流 μA | 7.0 | | | 8.4 | | |
| 比残留電流 $\text{nA}/\mu\text{FV}$ | 0.46 | 0.46 | 0.46 | 0.16 | 0.56 | 0.57 |

【0053】

【表4】

表4
10 % H_3PO_4 中の測定

| 電解液 | 粉末A | | | 粉末B | | |
|-----------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| バイアス | 0 V | 2 V | 4 V | 0 V | 2 V | 4 V |
| 測定容量 μF | 237 | 237 | 237 | 859 | 231 | 227 |
| 比容量 $\mu\text{FV/g}$ | 131667 | 131667 | 131667 | 477222 | 128333 | 126111 |
| 測定残留電流 μA | 6.2 | | | 6.5 | | |
| 比残留電流 $\text{nA}/\mu\text{FV}$ | 0.65 | 0.65 | 0.65 | 0.19 | 0.70 | 0.72 |

【0054】

実施例3

バナジウムでドーピングした酸化ニオブ (I I) 粉末 (粉末A) を次のように

製造した：実施例1に従って製造し、次の純度と物性V 6047 ppm、

O 14, 500 ppm、

Mg 380 ppm、

C 44 ppm、

$\Sigma(\text{Fe}, \text{Cr}, \text{Ni}, \text{Al}, \text{Ta}) < 25 \text{ ppm}$ 、

N 79 ppm、

BET法による比表面積 $4.34 \text{ m}^2/\text{g}$ 、Scott法による見掛け密度 $14.3 \text{ g}/\text{inch}^3$ 、Hall Flow法による流動性22秒、Mastersizer法による粒径測定 $D_{10}=65.1$ 、 $D_{50}=170.7$ 、 $D_{90}=292.7 \mu\text{m}$ を有する657.3gのニオブ-バナジウム合金粉末を、次の含量
 $\Sigma(\text{Al}, \text{As}, \text{Ca}, \text{Co}, \text{Cr}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Ga}, \text{K}, \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Mo}, \text{Na}, \text{Ni}, \text{Pb}, \text{Sb}, \text{Si}, \text{Sn}, \text{Ta}, \text{Ti}, \text{W}, \text{V}, \text{Zr}) < 25 \text{ ppm}$

C<10 ppm

S<10 ppm

を有し、 $< 45 \mu\text{m}$ の566.5gの五酸化ニオブ Nb_2O_5 と緊密に混合し、モリブデンボートの中に入れた。次に、後者を弱く流れる水素下 1250°C で6時間加熱した。得られた生成物（試料A）は組成 NbO を有し、次の含量と物性；

V 3110 ppm、

O 14.71%、

Mg 90 ppm、

C 14 ppm、

$\Sigma(\text{Fe}, \text{Cr}, \text{Ni}, \text{Al}, \text{Ta}) < 15 \text{ ppm}$ 、

N 45 ppm、

BET法による比表面積 $2.31 \text{ m}^2/\text{g}$ 、Scott法による見掛け密度 $13.9 \text{ g}/\text{inch}^3$ 、Hall Flow法による流動性29秒、Mastersizer法による粒径測定 $D_{10}=22.3$ 、 $D_{50}=123.4$ 、 $D_{90}=212.7 \mu\text{m}$ を有していた。類似の方法で、DE 19831280 Alに記載の本出願人の公開された提案により製造され、次の含量と物性

V 1 ppm、

O 13,200 ppm、

Mg 386 ppm、

C 47 ppm、

Σ (Fe, Cr, Ni, Al, Ta) < 25 ppm、

N 84 ppm

BET法による比表面積 $4.01 \text{ m}^2/\text{g}$ 、Scott法による見掛け密度 $13.6 \text{ g}/\text{inch}^3$ 、Hall Flow法による流動性30秒、Mastersizer法による粒径測定 $D_{10}=44.7$ 、 $D_{50}=156.2$ 、 $D_{90}=283.9 \mu\text{m}$ を有するニオブ粉末と次の含量

Σ (Al, As, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Sb, Si, Sn, Ta, Ti, W, V, Zr) < 25 ppm、

C < 10 ppm、

S < 10 ppm

を有し、 $< 45 \mu\text{m}$ の五酸化ニオブ Nb_2O_5 から、次の純度と物性

V 1 ppm、

O 14.62%、

Mg 54 ppm、

C 14 ppm、

Σ (Fe, Cr, Ni, Al, Ta) < 20 ppm、

N 56 ppm、

BET法による比表面積 $2.47 \text{ m}^2/\text{g}$ 、Scott法による見掛け密度 $13.6 \text{ g}/\text{inch}^3$ 、Hall Flow法による流動性30秒、Mastersizer法による粒径測定 $D_{10}=27.7$ 、 $D_{50}=131.9$ 、 $D_{90}=221.1 \mu\text{m}$ を有するドーピングしていない酸化ニオブ (II) NbO (粉末B) を比較試料として製造した。アノードをこの2つの粉末からプレス加工し、 1350°C で20分間焼結し、40Vでフォーミングした。表5は、この2つの粉末のアノードに対する比容量の18% H_2SO_4 中種々のバイアス電圧での測定を示す。

【0055】

【表5】

| 電解液 | 粉末A | | | 粉末B | | |
|-----------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| バイアス | 0 V | 2 V | 4 V | 0 V | 2 V | 4 V |
| 測定容量 μF | 346 | 346 | 346 | 1261 | 349 | 341 |
| 比容量 $\mu\text{FV/g}$ | 192222 | 192222 | 192222 | 700556 | 193889 | 189444 |
| 測定残留電流 μA | 1.1 | | | 1.3 | | |
| 比残留電流 $\text{nA}/\mu\text{FV}$ | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 0.03 | 0.09 | 0.10 |

【0056】

実施例4

種々のバナジウム含量を有するニオブ粉末を実施例1に従って製造した（下記の表を参照、粉末2ないし6）。これらの粉末から、またDE 198 31 280 A1に従って製造したニオブ粉末（下記の表を参照、粉末1）から、アノードを製造し、1150°Cで焼結し、次に40Vでフォーミングした。

【0057】

下記の表は、2.0Vの印加バイアス電圧の有無の両方で行った6つすべての粉末のアノードに対する容量測定の結果を示す

【0058】

【表6】

| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|--------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| O ppm | 13800 | 12000 | 15100 | 14800 | 15300 | 13200 |
| N ppm | <300 | <300 | <300 | <300 | <300 | <300 |
| H ppm | 225 | 189 | 315 | 237 | 262 | 201 |
| C ppm | 36 | 25 | 29 | 35 | 28 | 31 |
| Σ (Fe, Cr, Ni) | 9 | 7 | 9 | 6 | 8 | 8 |
| Mg ppm | 135 | 195 | 94 | 130 | 160 | 155 |
| V ppm | <1 | 77 | 298 | 371 | 644 | 942 |
| BET 表面積 m²/g | 4.01 | 3.39 | 4.36 | 4.11 | 4.21 | 3.53 |
| 測定容量 μF バイアスなし | 680 | 400 | 214 | 206 | 209 | 198 |
| 測定容量 μF バイアス付き | 214 | 194 | 205 | 200 | 207 | 198 |
| 比容量 μFV/g | 119450 | 107780 | 113890 | 111100 | 115000 | 110000 |
| 測定残留電流 μA | 4.4 | 4.2 | 4.3 | 4.7 | 4.1 | 4.0 |
| 比残留電流 μA/g | 62 | 58 | 61 | 65 | 57 | 56 |

【図1】

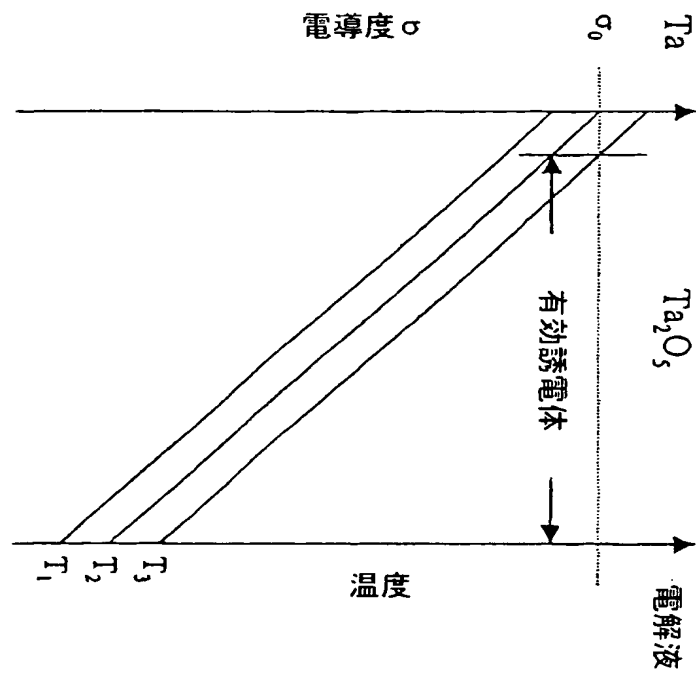


FIG. 1

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No.
PC 1 / EP 01/06525

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 H01G9/052

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 H01G B22F C22C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

PAJ, WPI Data, EP0-Internal, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| X | US 3 564 348 A (CHESELDINE DAVID M) 16 February 1971 (1971-02-16) column 2, line 70 - line 72 | 1 |
| A | US 3 710 474 A (KELLY M ET AL) 16 January 1973 (1973-01-16) column 1, line 20 - line 38 | 1-17 |
| A | US 3 984 208 A (ESCHER BALINT ET AL) 5 October 1976 (1976-10-05) claim 1 | 1-16 |
| A | DE 26 36 279 B (STANDARD ELEKTRIK LORENZ AG) 8 June 1978 (1978-06-08) claim 1 | 1,6,12, 13,15,16 |

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *I* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (see specification)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *A* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 October 2001

Date of mailing of the international search report

31/10/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5018 Patentplan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Goossens, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/EP 01/06525

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| US 3564348 | A | 16-02-1971 | NONE | |
| US 3710474 | A | 16-01-1973 | JP 54004886 B | 12-03-1979 |
| US 3984208 | A | 05-10-1976 | FR 2218633 A1 | 13-09-1974 |
| | | | DE 2405459 A1 | 29-08-1974 |
| | | | GB 1467076 A | 16-03-1977 |
| | | | IT 1004907 B | 20-07-1976 |
| | | | NL 7400833 A , B , | 21-08-1974 |
| DE 2636279 | B | 08-06-1978 | DE 2636279 B1 | 08-06-1978 |
| | | | BR 7704632 A | 16-05-1978 |
| | | | ES 461531 A1 | 16-06-1978 |
| | | | IT 1085251 B | 28-05-1985 |
| | | | JP 53040605 A | 13-04-1978 |
| | | | NL 7708675 A | 14-02-1978 |

フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW

Fターム(参考) 4K017 AA03 AA04 BA07 BB08 DA08

EH01 EH18 FB06 FB10 FB11

4K018 AA40 BA20 BC19 CA11 DA11

KA39